

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application

New York, New York

Dr. Hans-Peter WEITZEL

March 13, 2001

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: Concurrently

Examiner:

For: WATER-REDISPERSIBLE POLYMER POWDERS FOR BUILDING ADHESIVE  
COMPOSITIONS

-----  
Hon. Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington D.C. 20231

LETTER

Sir:

Attached is the Certified Copy of the basic German Application  
relied upon by Applicants to perfect the claim for convention  
priority under 35 U.S.C. 119.

Application No:

100 19 598.9

Filing Date:

April 20, 2000

Would you kindly acknowledge receipt of the above-identified  
document in the first Office Action.

"Express Mail" label # EL081080338US

Date of Deposit March 13, 2001

I hereby certify that this paper or fee is being deposited  
with the United States Postal Service "Express Mail Post  
Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to the  
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington,  
D.C. 20231.

  
BURGESS, RYAN & WAYNE

Respectfully submitted,  
BURGESS, RYAN AND WAYNE



Milton J. Wayne  
Reg. No. 17,906  
370 Lexington Avenue  
New York, New York 10017

MJW/kt

Attachment



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

100 19 598.9

**Anmeldetag:**

20. April 2000

**Anmelder/Inhaber:**

Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,  
Burghausen, Salzach/DE

**Bezeichnung:**

Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern in Baukleber-Zusammensetzungen

**IPC:**

C 09 J, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Januar 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Hoiß

## **Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern in Baukleber-Zusammensetzungen**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern auf Basis von mit Schutzkolloiden stabilisierten Vinylesterpolymerisaten in Baukleber-Zusammensetzungen.

Schutzkolloid-stabilisierte Polymerisate werden vor allem in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver in vielerlei Anwendungen, beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Klebemittel für die unterschiedlichsten Substrate, beispielsweise als zementäre Fliesenkleber, eingesetzt. Als Schutzkolloide werden in der Regel Polyvinylalkohole eingesetzt. Der Einsatz von Polyvinylalkohol ist erstrebenswert, weil dieser im Vergleich zu Systemen, die durch niedermolekulare Verbindungen, beispielsweise Emulgatoren, stabilisiert sind, selbst zur Festigkeit (z.B. Haftzugswerte im Fliesenkleber) beiträgt. Als Monomere zur Herstellung von redispergierbaren Pulvern werden bisher bevorzugt Vinylester und Ethylen eingesetzt. Bei Verwendung der Kombination Vinylester mit Ethylen ist für die Einstellung der Verseifungsstabilität ein hoher Ethylengehalt notwendig, wodurch die Tg abgesenkt wird. Dies kann zu Beeinträchtigungen in der Haftzugfestigkeit der Fliesenkleber insbesondere nach Wärmelagerung führen. Wünschenswert ist aber ein konstantes und hohes Niveau der Haftzugfestigkeiten im Fliesenkleber nach allen Lagerungen (trocken, naß, Wärme und Frost-Tau).

Insbesondere bei der Anwendung von Polymerisaten in Form deren Redispersionspulver zur Verbesserung der Mörtелеigenschaften, einem Haupteinsatzgebiet von Redispersionspulvern, müssen die Rezepturen über eine gewisse Zeit stabil bleiben und dürfen ihre Verarbeitungskonsistenz nicht wesentlich verändern (Viskositäts- bzw. Zementstabilität); denn es ist einem Anwender nicht

zuzumuten, daß er innerhalb einer kurzen Zeitspanne eine neue Mischung anrühren muß. In der Beton- und Mörtelindustrie spielen darüberhinaus die mechanischen Eigenschaften, wie die Druckfestigkeit, die Porosität und damit der Luftporengehalt eine wesentliche Rolle. Sind zu viele Luftporen vorhanden, so sinkt die Druckfestigkeit stark ab, sind zu wenig oder keine Luftporen im Mörtel oder Beton vorhanden, ist der Baustoff nicht genügend frost-taustabil.

- 10 Aus der DE-A 2148456 (GB-A 1407827) sind Baukleber auf der Basis von Copolymerisaten bekannt, welche hydroxygruppenhaltige Siliciumverbindungen einpolymerisiert enthalten. Die EP-B 35332 beschreibt Fliesenkleber auf Basis von Styrolacrylatcopolymeren, welche neben hydroxygruppenhaltigen Siliciumverbindungen  
15 noch relativ hohe Mengen von bis zu 10 Gew.-% an (Meth)acrylsäureeinheiten einpolymerisiert enthalten. In der EP-A 640630 wird zur Herstellung von Fliesenklebern die Verwendung von siliciummodifizierten Polymerdispersionen empfohlen, welche noch bis zu 4 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamiden copolymerisiert enthalten.  
20

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, stabile, niederviskose, Schutzkolloid-stabilisierte Dispersionspulver auf Basis von Vinylester-Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, die beim Einsatz in zementären Anwendungen eine voll befriedigende Viskositäts- bzw. Zementstabilität besitzen und das Zementabbinden nicht behindern. Aufgabe war es weiterhin redispergierbare Pulver zur Verfügung zu stellen, die bessere und gleichmäßigere Haftzugfestigkeiten nach allen Lagerungen zeigen.

30

Üblicherweise werden zur Erreichung wasserresistenter Produkte bevorzugt hydrophobe Monomere eingesetzt. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß beim Einsatz von hydrophilen wasserlöslichen Monomeren bessere Haftzugfestigkeiten, selbst nach Naß- und Frost-Tau-Lagerung, beobachtet werden.  
35

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von in Wasser re-dispergierbaren Polymerpulvern auf Basis von mit Schutzkolloiden stabilisierten Vinylesterpolymerisaten in Baukleber-

5 Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylester-Polymerisate 0.2 bis 1.5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester-Polymerisate Hilfsmonomereinheiten enthalten, welche sich von Monomeren mit einer höheren Wasserlöslichkeit als Vinylacetat ableiten, wobei die Löslichkeit von Vinylacetat

10 in Wasser etwa 2g pro 100g Wasser bei Normalbedingungen beträgt.

Geeignete Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride, vorzugsweise Acrylsäure,

15 Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Fumarsäure und Maleinsäure sowie Maleinsäureanhydrid; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylamidoglykolsäure und Acrylnitril; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure.

20 Vorzugsweise beträgt die Menge an Hilfsmonomer 0.5 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester-Polymerisate.

Geeignete Vinylester sind ein oder mehrere Monomere aus der

25 Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl-laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9<sup>R</sup> oder VeoVa10<sup>R</sup> (Handelsnamen der Firma

30 Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Gegebenenfalls können die Vinylesterpolymerisate noch weitere Comonomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methac-

35 rylsäure von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis

15 C-Atomen, aus der Gruppe der Olefine, der Vinylhalogenide und der Mono- und Diester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren enthalten. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen.

10 Aus der Gruppe der Vinylhalogenide wird üblicherweise Vinylchlorid eingesetzt. Geeignete Mono- und Diester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind die Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie deren Diethyl- und Diisopropylester.

15 Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, weitere funktionelle Comonomere copolymerisiert werden. Beispiele hierfür sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder  
25 Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykoether-Reste enthalten  
30 sein können. Weitere Beispiele sind Epoxidgruppen enthaltende Comonomere wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, Vinylcyclohexenoxid.

Am meisten bevorzugt sind die nachfolgend genannten Basispolymere, welche noch die wasserlöslichen Hilfsmonomere und gegebenenfalls funktionelle Comonomereinheiten, in den eben beschriebenen Mengen aufweisen. Die Angaben in Gew.-% addieren sich mit dem Anteil an Hilfsmonomere und gegebenenfalls funktionelle Comonomereinheiten jeweils auf 100 Gew.-%.

Vinylester-Ethylen-Copolymere, wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymere, mit einem Ethylengehalt von vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, welche gegebenenfalls noch Fumarsäure- oder Maleinsäurediester, vorzugsweise deren Diethyl- und Diisopropylester enthalten;

Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere mit einem Ethylengehalt von vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchloridgehalt von vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, wobei als Vinylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyl Laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versatricsäurevinylester (VeOVA9R, VeOVA10R), enthalten sind;

Vinylacetat-Copolymere mit vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester wie Vinyl Laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versatricsäurevinylester (VeOVA9R, VeOVA10R), welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, und vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% Vinyl Laurat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versatricsäure-Vinylester, vorzugsweise 1 bis 30

Gew.-% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten.

- 5 Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, daß im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $+40^{\circ}\text{C}$  resultiert. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die  $T_g$  kann auch mittels der
- 10 Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:  $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , wobei  $x_n$  für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und  $T_{gn}$  die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist.  $T_g$ -
- 15 Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

- Die Herstellung erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren oder nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren, vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im allgemeinen  $40^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $60^{\circ}\text{C}$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  beträgt. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen oder Vinylchlorid kann auch
- 25 unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden.

- Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation bzw. Suspensionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, t-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid,
- 35



Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt.

Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd. Vorzugsweise werden keine regelnden Substanzen verwendet.

Geeignete Schutzkolloide sind teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole. Bevorzugt sind teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Geeignet sind auch teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas. Beispiele hierfür sind teilverseifte Copolymerisate von Vinyl-

acetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinylbutylether, Olefine wie Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylalkohols. Es können auch Gemische der genannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

Weitere geeignete Polyvinylalkohole sind teilverseifte, hydrophobierte Polyvinylalkohole, die durch polymeranaloge Umsetzung, beispielsweise Acetalisierung der Vinylalkoholeinheiten mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aldehyden wie Butyraldehyd erhalten werden. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylacetats. Der Hydrolysegrad beträgt von 80 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 85 bis 94 Mol-%, die Höpplerviskosität (DIN 53015, Methode nach Höppler, 4 %-ige wässrige Lösung) von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 25 mPas.

Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015. Die genannten Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich.

Die Polyvinylalkohole werden im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt. Der Schutzkolloid-Anteil kann sowohl vollständig vorgelegt, als auch teilweise vorgelegt und teilweise zudosiert werden. Vorzugsweise werden mindestens 5 Gew.-% des Schutzkolloids vorgelegt, am meisten bevorzugt wird der Schutzkolloid-Anteil vollständig vorgelegt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ohne Zusatz von Emulgatoren polymerisiert. In Ausnahmefällen kann es von Vorteil sein noch zusätzlich kleine Mengen an Emulgatoren einzusetzen, gegebenenfalls 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Vorzugsweise wird so vorgegangen, daß 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere vorgelegt wird und der Rest zudosiert wird. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Die Hilfsmonomeren können abhängig von ihrer chemischen Natur ebenfalls vollständig vorgelegt oder dosiert werden. Auch teilweise Vorlage oder Dosierung ist möglich. Der Monomerumsatz wird mit der Initiator dosierung gesteuert.

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiierte Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schlep gasen wie

Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

Die aus der Polymerisation resultierenden wässrigen Dispersio-  
nen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugs-  
5 weise von 50 bis 60 Gew.-%. Zur Herstellung der in Wasser re-  
dispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersio-  
nen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdü-  
sungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschicht-  
trocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise  
10 werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung er-  
folgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zer-  
stäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer  
rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird  
im allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C  
15 bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trock-  
nungsgrad, gewählt.

In der Regel wird die Verdüsungshilfe in einer Gesamtmenge von  
3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der  
20 Dispersion, eingesetzt. Das heißt, die Gesamtmenge an Schutz-  
kolloid vor dem Trocknungsvorgang soll mindestens 3 bis 30  
Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil betragen; bevorzugt wer-  
den 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf den Polymeranteil eingesetzt.

25 Geeignete Verdüsungshilfen sind teilverseifte Polyvinylalkoho-  
le; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher  
Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und de-  
ren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-  
Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gela-  
tine;  
30 Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Po-  
ly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit car-  
boxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Po-  
lyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Mela-  
minformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Sty-  
35 rolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt

werden keine weiteren Schutzkolloide als Polyvinylalkohole als Verdüsungshilfe eingesetzt

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 µm.

Die Viskosität der zu verdüsenden Speise wird über den Feststoffgehalt so eingestellt, daß ein Wert von < 500 mPas (Brookfield-Viskosität bei 20 Umdrehungen und 23°C), bevorzugt < 250 mPas, erhalten wird. Der Feststoffgehalt der zu verdüsenden Dispersion beträgt > 35 %, bevorzugt > 40 %.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können bei der Verdüsung weitere Zusätze zugegeben werden. Weitere, in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene, Bestandteile von Dispersionspulverzusammensetzungen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel.

Zur Herstellung der Baukleber wird das Polymerpulver mit den weiteren Rezepturbestandteilen wie Zement, Füllstoff und weiteren Zuschlägen in geeigneten Mischern gemischt und homogenisiert. Die Dispersionspulver-Zusammensetzung kann gegebenenfalls auch in Form einer wässrigen Redispersion auf der Baustelle zugegeben werden (2-Komponenten-Kleber). Vorzugsweise wird eine Trockenmischung hergestellt und das zur Verarbeitung erforderliche Wasser unmittelbar vor der Verarbeitung hinzugefügt. Bei der Herstellung von pastösen Bauklebern wird zunächst

der Wasseranteil vorgelegt, die Dispersion zugegeben und abschließend die Feststoffe eingerührt.

Typische zementhaltige Baukleberrezepturen enthalten 5 bis 80 Gew.-% Zement, 5 bis 80 Gew.-% Füllstoffe wie Quarzsand, Calciumcarbonat oder Talkum, 0.1 bis 2 Gew.-% Verdickungsmittel wie Celluloseether, Schichtsilikate, Polyacrylate, 0.5 bis 60 Gew.-% der Schutzkolloid-stabilisierten Polymerpulver und gegebenenfalls weitere Additive zur Verbesserung von Standfestigkeit, Verarbeitbarkeit, offener Zeit und Wasserfestigkeit. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei immer auf 100 Gew.-% Trockenmasse der Rezeptur. Die genannten zementhaltigen Baukleberrezepturen finden vor allem bei der Verlegung von Fliesen aller Art (Steingut, Steinzeug, Feinsteinzeug, Keramik, Naturfliesen) im Innen- und Außenbereich als Fliesenkleber Verwendung und werden vor deren Verwendung noch mit der entsprechenden Menge Wasser angerührt.

Die Schutzkolloid-stabilisierten Polymerpulver eignen sich auch zur Verwendung in zementfreien Baukleberrezepturen, beispielsweise mit der entsprechenden Menge Gips anstelle von Zement als anorganischem Bindemittel in der obengenannten Rezeptur. Die zementfreien Baukleberrezepturen finden vor allem bei der Verlegung von Fliesen aller Art (Steingut, Steinzeug, Feinsteinzeug, Keramik, Naturfliesen) im Innenbereich als Fliesenkleber und bei der Verklebung von Polystyrolplatten auf Fassaden als Vollwärmeschutzkleber Verwendung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiele:

Mittels Emulsionspolymerisation wurden Polymerdispersionen mit einer Polymerzusammensetzung von Vinylacetat : Ethylen von

100 : 7 Gewichtsteilen hergestellt. Zur Stabilisierung wurden 8 Gew.-%, bezogen auf Vinylacetat, eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% und einer Viskosität nach Höppler von 4 mPas verwendet. Die Menge und Art der verwendeten  
5 Hilfsmonomere (Gew.-% bezogen auf Vinylacetat) sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

#### Pulverherstellung:

Die Dispersionen aus den Beispielen wurden mit 5 Gew.-%  
10 (fest/fest) Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% und einer Viskosität nach Höppler von 4 mPas versetzt und mit Wasser auf eine Verdüsungsviskosität von 250 mPas verdünnt. Die Dispersion wurde dann mittels Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüsungskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft, die ge-  
15 bildeten Tropfen wurden mit auf 125°C erhitzter Luft im Gleichstrom getrocknet. Das erhaltene trockene Pulver wurde mit 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, handelsüblichem Antiblockmittel (Gemisch aus Calcium-Magnesium-Carbonat und Magnesiumhydrosilikat) versetzt.

20

#### Anwendungstechnische Prüfung:

##### Redispergierverhalten der Polymerfilme (R):

25

Aus den Dispersionen der genannten Beispielen (vor Sprühtrocknung) wurden auf Glasplatten 0.2 mm dicke Filme hergestellt und diese 15 Minuten bei 105°C getrocknet. Zur Überprüfung der Filmredispergierbarkeit wurde bei Raumtemperatur mit einer Pi-  
30 pette jeweils ein Wassertropfen auf eine homogene Stelle des zu prüfenden Filmes aufgebracht, und nach 60 Sekunden Einwirkzeit der Wassertropfen mit der Fingerkuppe so lange an der gleichen Stelle verrieben, bis die Glasplatte an dieser Stelle filmfrei war, der Film in Filmstücke zerfiel oder vollständig erhalten  
35 blieb.

Die Redispergierbarkeit der Polymerfilme wurde mit folgendem Bewertungsschema beurteilt:

5 Note 1: Film läßt sich durch leichtes Reiben sofort redispergieren oder redispergiert bereits selbständig;

Note 2: Film läßt sich durch Reiben redispergieren, wenig redispergierbare Filmstücke möglich;

Note 3: Film läßt sich nur durch kräftiges Reiben unter Bildung von Filmstücken redispergieren;

10 Note 4: Film läßt sich auch durch längeres kräftiges Reiben nicht redispergieren, sondern zerfällt in Filmstücke.

Bestimmung der Blockfestigkeit (B):

15

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel belastet. Nach Belastung wurde im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulver bestimmt. Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

1 = sehr gute Blockstabilität

2 = gute Blockstabilität

25 3 = befriedigende Blockstabilität

4 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

Bestimmung der Zementstabilität (ZS):

30

Es wurde eine Zementmischung der nachfolgenden Rezeptur angerührt:

Portlandzement	82.5 g
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) 10-40 $\mu\text{m}$	75 g
35 Quarzsand 200-500 $\mu\text{m}$	142 g



Dispersionspulver 14.5 g

Wasser 85 g

Die Verarbeitbarkeit der Zementmischung wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden beobachtet und qualitativ beurteilt.

5

Bestimmung der Haftzugfestigkeit:

Die Haftzugfestigkeiten im Fliesenkleber wurden in folgender Rezeptur überprüft (6 Gew.-% Polymerpulveranteil):

10	Quarzsand	586 Teile
	Portlandzement	350 Teile
	Cellulose	4 Teile
	Dispersionspulver	60 Teile
	Wasser	240 Teile

15

Zur Prüfung der Haftzugfestigkeit wurden die Fliesenkleber mit einer 5 mm Zahnpachtel auf Betonplatten aufgezogen. Danach wurden 5 x 5 cm<sup>2</sup> Steinzeugfliesen eingelegt und 30 Sekunden lang mit einem 2 kg schweren Gewicht beschwert. Anschließend wurden die Fliesen unter den folgenden Bedingungen gemäß DIN CEN 1897:

28T:	28 Tage Trockenlagerung bei Normklima (DIN 50014, 23°C, 50 % Luftfeuchte)
7T/21N:	7 Tage Trockenlagerung bei Normklima, 21 Tage Naßlagerung in Wasser bei 20°C
14T/14T70°C/1T:	14 Tage Normklima, 14 Tage bei 70°C im Trockenschrank, 1 Tag Normklima
Frost-Tau:	7 Tage Trockenlagerung bei Normklima, 21 Tage Naßlagerung in Wasser bei 20°C, 25 Frost-Tau-Zyklen (Frostlagerung bei -15°C, Wasserlagerung bei 12°C)

25

30

Die Haftzugfestigkeit wurde gemäß DIN 18156 nach der Lagerung mit einem Abzugsgerät der Firma Herion mit einer Laststeigerungsrate von 250 N/s bestimmt. Die Meßwerte in N/mm<sup>2</sup> stellen Mittelwerte aus 5 Messungen dar.

35

Die Prüfergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

5 Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

Hilfsmonomere:

AA = Acrylamid,

AS = Acrylsäure,

10 AMPS = 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure,

VS = Vinylsulfonsäure,

MSA = Maleinsäureanhydrid.

AAGS = Acrylamidoglykolsäure

IS = Itaconsäure

15 Menge = Anteil des Hilfsmonomers in Gew.-%

FG = Festgehalt der Polymerdispersion in Gew.-%

PH = pH-Wert der Polymerdispersion

BF20 = Brookfield-Viskosität in mPas

20 MFT = Mindestfilmbildetemperatur der Polymerdispersion in °C

Dw = mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel)

R = Redispergierverhalten

B = Blockfestigkeit

ZS = Zementstabilität

25

(1) = Haftzugfestigkeit in  $\text{N/mm}^2$  nach Lagerung 28T

(2) = Haftzugfestigkeit in  $\text{N/mm}^2$  nach Lagerung 7T/21N

(3) = Haftzugfestigkeit in  $\text{N/mm}^2$  nach Lagerung 14T/14T70°C/1T

(4) = Haftzugfestigkeit in  $\text{N/mm}^2$  nach Lagerung Frost-Tau

30 Summe (1-4) = Summe der Haftzugfestigkeiten in  $\text{N/mm}^2$

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß man auch bei Modifizierung der Vinylesterpolymerisate mit Hilfsmonomereinheiten Pulver mit sehr gutem Redispergierverhalten und Zementstabilität erhält, welche gute Block- und Lagerstabilität aufweisen.

35

Tabelle 2 zeigt, daß mit der Modifizierung mit Hilfsmonomereinheiten eine deutliche Verbesserung der Haftzugsfestigkeiten erhalten wird, welche bei allen Lagerungen erhalten wird. Diese  
 5 Verbesserung tritt allerdings nur in einem schmalen Fenster auf, das heißt in einem Bereich von 0.5 bis 1.0 Gew.-%.

Tabelle 1:

Beispiel	Hilfs- monomer	Menge Gew%	FG Gew%	pH	BF20 mPas	MFT °C	Dw	R	B	ZS
V.bsp. A	ohne	0	55.0	4.1	400	5	950	1	1	ja
Bsp. 1	AA	0.2	54.4	4.4	405	5	1097	1	1	ja
Bsp. 2	AA	1.5	55.4	4.0	472	5	1134	1	1	ja
V.bsp. 3	AA	2.0	52.1	3.9	276	5	1180	1	1	ja
Bsp. 4	AS	0.2	55.0	4.2	450	6.5	1097	1	1	ja
Bsp. 5	AS	1.5	55.0	4.2	428	5	1097	1	1	ja
V.bsp. 6	AS	2.0	52.7	4.2	371	6	1090	1	1	ja
V.bsp. 7	AS	3.0	55.0	3.5	680	5	1160	1	1	ja
Bsp. 8	AMPS	0.2	55.0	4.4	590	6	984	1	1	ja
Bsp. 9	AMPS	1.5	55.1	4	560	5	1097	1	1	ja
V.bsp.10	AMPS	2.0	54.6	4.2	815	6	1650	1	1	ja
V.bsp.11	AMPS	3.0	55.2	4.1	630	6	1820	1	1	ja
Bsp. 12	VS	0.2	54.8	4.4	428	6.5	1204	1	1	ja
Bsp. 13	VS	1.5	55.4	4.4	500	5	1050	1	1	ja
V.bsp.14	VS	2.0	52.6	4.3	395	8	1020	1	1	ja
Bsp. 15	MSA	0.2	53.9	4.3	363	7	1322	1	1	ja
Bsp. 16	MSA	1.5	54.8	3.7	457	6	1322	1	1	ja
Bsp. 17	AAGS	1.5	55.0	3.8	750	5	1150	1	1	ja
V.bsp.18	AAGS	2.0	52.8	4	310	6	1110	1	1	ja
Bsp. 19	IS	0.2	55.4	4.5	640	5	1120	1	1	ja
Bsp. 20	IS	1.5	52.4	4.5	346	3	1160	1	1	ja
V.bsp.21	IS	2.0	51.6	4.9	295	7	1120	1	1	ja

Tabelle 2:

Bsp.	Hilfsmonomer	Menge	(1)	(2)	(3)	(4)
V.bsp. A	ohne	0	1.67	0.72	1.64	0.62
Bsp. 1	AA	0.2	2.06	0.9	1.91	0.88
Bsp. 2	AA	1.5	1.95	1.11	2.31	0.95
V.bsp. 3	AA	2.0	1.67	0.6	1.21	0.59
Bsp. 4	AS	0.2	1.94	0.86	2.38	0.89
Bsp. 5	AS	1.5	1.74	0.85	1.94	0.92
V.bsp. 6	AS	2.0	1.64	0.8	1.74	0.85
V.bsp. 7	AS	3.0	1.61	0.55	2.04	0.44
Bsp. 8	AMPS	0.2	2.06	0.9	1.94	0.63
Bsp. 9	AMPS	1.5	1.76	1.12	1.62	1.03
V.bsp.10	AMPS	2.0	1.65	0.95	1.55	0.8
V.bsp.11	AMPS	3.0	1.47	0.67	1.53	0.7
Bsp. 12	VS	0.2	2.12	1.1	2.11	0.95
Bsp. 13	VS	1.5	2.28	1.05	2.26	1.05
V.bsp.14	VS	2.0	1.69	0.57	1.81	0.58
Bsp. 15	MSA	0.2	2.13	0.86	2.28	0.87
Bsp. 16	MSA	1.5	2.11	0.9	2.11	0.83
Bsp. 17	AAGS	1.5	1.53	0.58	2.17	0.61
V.bsp.18	AAGS	2.0	1.46	0.64	1.6	0.57
Bsp. 19	IS	0.2	1.6	0.58	2.26	0.62
Bsp. 20	IS	1.5	1.38	0.55	1.77	0.71
V.bsp.21	IS	2.0	1.38	0.53	1.31	0.57

**Patentansprüche:**

1. Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern auf Basis von mit Schutzkolloiden stabilisierten Vinyl-  
5 lesterpolymerisaten in Baukleber-Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylester-Polymerisate 0.2 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester-Polymerisate, Hilfsmonomereinheiten enthalten, welche sich von Monomeren mit einer höheren Wasserlöslichkeit als  
10 Vinylacetat ableiten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmonomereinheiten ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze enthalten sind.  
15
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylester-Polymerisate Vinylester-Ethylen-Copolymere, welche gegebenenfalls noch Fumarsäure- oder Maleinsäurediesteren enthalten, oder Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere, oder Vinylacetat-Copolymere mit einem oder mehreren copolymerisierbaren Vinylestern, welche  
20 gegebenenfalls noch Ethylen enthalten, oder Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten, oder Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten, enthalten sind.  
25
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Schutzkolloide ein oder mehrere teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole enthalten sind.  
30

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyvinylalkohole aus der Gruppe umfassend teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas, und teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas, enthalten sind.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyvinylalkohole aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (enthalten sind).
7. Verwendung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpulver in zementhaltige Baukleberrezepturen verwendet werden.
8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpulver in zementfreien Baukleberrezepturen verwendet werden.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpulver als Fliesenkleber verwendet werden.
10. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpulver als Vollwärmeschutzkleber verwendet werden.

**Zusammenfassung:**

**Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern in  
Baukleber-Zusammensetzungen**

5

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von in Wasser re-  
dispergierbaren Polymerpulvern auf Basis von mit Schutzkolloi-  
den stabilisierten Vinylesterpolymerisaten in Baukleber-

10

Polymerisate 0.2 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht  
der Vinylester-Polymerisate, Hilfsmonomereinheiten enthalten,  
welche sich von Monomeren mit einer höheren Wasserlöslichkeit  
als Vinylacetat ableiten.